



KOREAN PATENT ABSTRACTS(KR)

Document Code:A

(11) Publication No.1020020084597 (43) Publication.Date. 20021109

(21) Application No.1020010023994 (22) Application Date. 20010503

(51) IPC Code:

C07F 15/00

(71) Applicant:

HYNIX SEMICONDUCTOR INC.

(72) Inventor:

HA, SEUNG CHEOL

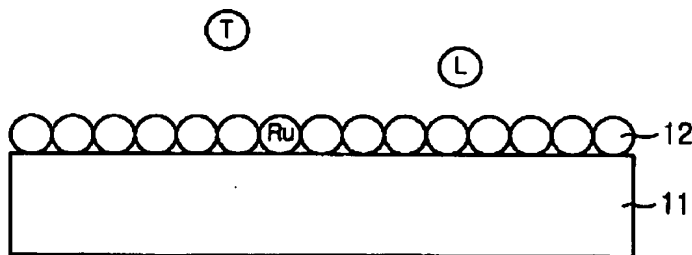
KIM, YUN SU

(30) Priority:

(54) Title of Invention

RUTHENIUM PRECURSOR COMPOUND USED FOR CHEMICAL VAPOR DEPOSITION(CVD) AND CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD OF RUTHENIUM THIN LAYER USING THE SAME COMPOUND

Representative drawing



(57) Abstract:

PURPOSE: Provided are a ruthenium precursor compound used for chemical vapor deposition(CVD) and a chemical vapor deposition method of ruthenium thin layer using the same compound, thereby producing high purity ruthenium thin layer, inhibiting the formation of a particle during CVD, and lowering deposition temperature.

CONSTITUTION: The ruthenium precursor compound used for chemical vapor deposition(CVD) comprises a precursor compound where a neutral ligand and ruthenium are bound via the coordinate covalent bond, wherein the precursor compound contains

any one selected from TRuL2,
RuL5, DRuL3, TRuD or

D2RuL, in which T, D and L are the neutral ligands; T is triene selected from the group consisting of linear, branched, cyclic, bicyclic or tricyclic trienes; D is diene selected from the group consisting of linear, branched, cyclic, bicyclic or tricyclic dienes; and L is selected from CO, CS, CS₂, RCN, RNC, NR₃, NR₂R, ROR, RSR, C₂ to C₂₀ polyester, C₂ to C₂₀ polyamine and halogen added derivatives thereof, in which R, R are independently hydrogen, C₁ to C₁₀ alkyl or halogen added C₁ to C₁₀ alkyl derivatives. The method for producing the ruthenium thin layer comprises the steps of: loading a film to be deposited within a reaction chamber; heating the film; transferring a neutral ligand and ruthenium bound precursor compound to the reaction chamber; and heat decomposing the transferred precursor compound on the film to deposit the ruthenium on the film.

© KIPO 2003

if display of image is failed, press (F5)

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁷ C07F 15/00	(11) 공개번호 특2002-0084597
	(43) 공개일자 2002년 11월 09일
(21) 출원번호 10-2001-0023994	
(22) 출원일자 2001년 05월 03일	
(71) 출원인 주식회사 하이닉스반도체	
(72) 발명자 김윤수	경기 이천시 부발읍 아미리 산136-1
	경기도이천시부발읍신하리청구아파트 105-1901
	하승철
	경기도수원시권선구세류1동243-1110/2
(74) 대리인 특허법인 신성	

심사청구 : 있음

(54) 화학적기상증착용 루테늄 전구체 화합물 및 그를 이용한루테늄 박막의 화학적기상증착 방법

요약

본 발명은 막내 불순물이 감소되고 파티클 발생이 억제되며 저온에서 증착가능한 루테늄 전구체 화합물 및 그를 이용한 루테늄 박막의 제조 방법에 관한 것으로, 본 발명의 루테늄 전구체 화합물은 중성 리간드와 루테늄이 배위결합으로 결합된 전구체화합물을 포함하되, 전구체 화합물은 $TRuL_2$, RuL_5 , $DRuL_3$, $TRuO$ 또는 D_2RuL 중 어느 하나를 포함하되, T, D, L은 상기 중성리간드이다.

대표도

도 1

색인어

루테늄, 전구체, 화학적기상증착법, 리간드, 열분해

영세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 루테늄 박막의 화학적기상증착 방법을 도시한 도면.

*도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

11 : 반도체기판 12 : 루테늄 박막

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 반도체 소자의 제조 방법에 관한 것으로서, 특히 화학적기상증착용 루테늄 전구체 화합물 및 그를 이용한 루테늄 박막의 화학적기상증착 방법에 관한 것이다.

일반적으로 화학적기상증착법(Chemical Vapor Deposition; CVD)은 실리콘웨이퍼, 웨이퍼상의 노출된 막 표면과 같은 기판상에 박막을 증착하기 위해 이용되며, 화학적기상증착법에 있어서 전구체(Precursor)는 전구체의 분해온도나 그 이상의 온도로 가열된 기판상에 증착되는 열분해 휘발성 화합물이다. 그리고, 화학적기상증착법에 의해 증착되는 막, 예컨대 금속, 금속혼합물, 금속합금, 세라믹, 금속화합물 및 이

들의 혼합물로 구성되는 막들은 전구체의 선택 및 반응 조건에 의존하여 기판상에 형성된다.

반도체 소자의 집적화로 공정, 특히, 화학적기상증착법에 의해 형성된 루테늄 박막은 우수한 전기전도성, 넓은 온도범위에서의 높은 안정성, 실리콘, 실리콘산화막 및 세라믹산화막과의 우수한 접착성을 갖는 것으로 알려졌다.

상술한 화학적기상증착법에 의해 형성된 루테늄 박막은 기가(Giga)급 DRAM 및 FeRAM(Ferroelectric Random Access Memory)에서 캐패시터의 전극 또는 배선 물질로 적용하고 있으며, 또한 실리콘이나 금속산화물과의 반응성이 거의 없기 때문에 실리콘(Si), 산소(O)의 배리어막(Barrier)으로도 이용이 가능하고 고분자 합성 과정에서 촉매로 사용하기도 한다.

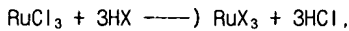
최근에 루테늄 박막의 화학적기상증착법에 이용되는 루테늄 전구체 화합물에 대한 연구가 다양하게 이루어지고 있다.

종래 루테늄 박막의 화학적기상증착법에 이용되는 루테늄 전구체 화합물은 루테늄의 산화 상태가 +2 또는 +3인 RuX_2 , RuX_3 (여기서 X는 이온성 리간드를 의미함)을 사용하고, 반응기체로 산소(O), 수소(H) 또는 암모니아(NH_3)를 사용한다.

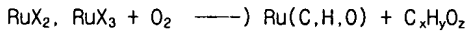
이 때, 산소는 루테늄 전구체 화합물과 반응하며 산화상태인 루테늄을 환원시킴과 동시에 음이온성 리간드(Ligand)인 X와 반응하여 반응생성물을 생성시킨다. 여기서, 리간드는 비공유 전자쌍을 가진 원자나 분자, 이온(NH_3 , H_2O , Cl^- , CN^- 등)을 의미하며, RuX_2 및 RuX_3 의 X는 β -디케토네이트(diketonate), 사이클로펜타디에닐(cyclopentadienyl), 알킬사이클로펜타디에닐(alkylcyclopentadienyl)이다.

한편, 루테늄 전구체 화합물(RuX_2 , RuX_3)의 생성은 다음과 같이 이루어진다.

반응식 1



반응식 2



[반응식2]는 루테늄 전구체 화합물의 산화 반응을 나타낸 것으로, 이러한 산화, 환원 반응을 통해 CO, H_2 , 부텐(Butene) 등의 알켄(Alkene)과 같은 중성 생성물, H, 부틸(Butyl) 등의 알킬(Alkyl), β -디케토네이트(diketonate)과 같은 음이온 또는 양이온성 생성물이 형성된다.

그러나, 중성을 띠는 반응생성물은 진공으로 제거할 수 있지만, 음이온 또는 양이온성 반응생성물은 루테늄 박막내에 불순물로 잔류하게 된다. 또한, 산소와 리간드의 반응이 매우 복잡할 뿐만 아니라 짧은 시간에 반응이 이루어지므로 불순물인 탄소(C), 수소(H), 산소(O)가 루테늄 박막내에 잔류하며, 이러한 불순물은 루테늄 박막의 치밀화를 위한 열공정이나 후속 증착 공정시 외부로 확산되면서 루테늄 박막을 포함하여 인접하는 박막들의 특성을 저하시키는 문제점이 있다.

한편, 반응기체로서 환원성 기체인 수소(H_2)나 암모니아(NH_3)를 사용하는 경우, 수소(H_2)나 암모니아(NH_3)를 활성화시키기 위하여 증착 온도를 $500^\circ C$ 이상으로 높게 설정해야하므로 리간드 자체의 분해가 먼저 일어나 증착반응을 임의로 조절하기 어려운 문제점이 있다. 예컨대, 루테늄 박막이 Ta_2O_5 , BST, PZT, SBT 등의 산화물막을 유전막으로 적용하는 캐패시터의 상부전극으로 적용될 경우, 고온에서 수소(H_2)나 암모니아(NH_3)와 같은 환원성 기체를 사용하면 산화물막을 환원시키게 되어 요구하는 전기적 특성을 확보할 수 없다.

아울러, 상기와 같은 전구체 화합물을 사용하여 화학기상증착법으로 루테늄박막을 증착하는 경우, 기상에서 반응 기체와 전구체 화합물이 결합하여 이루어지는 분해반응을 통해 비휘발성 물질(카보네이트, 옥사이드)이 생성된다. 이러한, 비휘발성 물질은 루테늄 박막상에 덩어리 형태로 존재하면서 파티클(Particle) 발생의 주원인으로 작용하는 문제점이 있다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로서, 막내 불순물이 감소되고 파티클 발생이 억제되며 저온에서 증착가능한 화학적기상증착용 루테늄 전구체 화합물 및 그를 이용한 루테늄 박막의 화학적기상증착방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 루테늄 박막의 전구체 화합물은 중성 리간드와 루테늄이 약한 배위결합으로 결합된 전구체화합물을 포함함을 특징으로 하며, 바람직하게, 상기 전구체 화합물은 $TRuL_2$, RuL_5 , $DRuL_3$, $TRuD$ 또는 D_2RuL 중 어느 하나를 포함하되, T, D, L은 상기 중성리간드인 것을 특징으로 한다.

본 발명의 루테늄 박막의 제조 방법은 반응챔버내에 피증착막을 로딩시키는 단계, 상기 피증착막을 가열시키는 단계, 상기 반응챔버내에 기체 상태이며 중성리간드와 루테늄이 결합된 전구체화합물을 전달시키는 단계, 상기 피증착막상에서 상기 전달된 전구체화합물을 열분해시키는 단계, 및 상기 열분해후 생성된 루테늄을 상기 피증착막상에 증착하는 단계를 포함하여 이루어짐을 특징으로 한다.

이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명의 기술적 사상을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세히 설명하기 위하여, 본 발명의 가장 바람직한 실시예를 첨부 도면을 참조하여 설명하기로 한다.

본 발명의 실시예에서는 화학적기상증착법(CVD)을 이용하여 루테늄 박막을 증착할 때, 전구체 화합물로서 루테늄 금속에 중성(Neutral)의 리간드 예컨대, L, 디엔(Diene), 트리엔(Triene)을 결합시킨 화합물, 다시 말하면, 루테늄의 산화 상태가 0인 전구체 화합물을 사용한다.

여기서, L(Lewis base)은 통상 리간드를 의미하며, 디엔(Diene; D)은 분자 내에 탄소-탄소 이중결합을 2개 가진 화합물, 트리엔(Triene; T)은 분자내에 탄소-탄소 이중결합을 3개 가진 화합물을 나타낸다.

화학식 1



화학식 2



화학식 3



화학식 4



화학식 5



[화학식1] 내지 [화학식5]에서, T는 트리엔으로서 선형(Linear), 가지형(Branched), 단일고리 트리엔(Cyclic triene), 이중고리 트리엔(Bicyclic triene) 또는 삼중고리 트리엔(Tricyclic triene)을 포함하는 군 중에서 선택되고, D는 디엔으로서 선형(Linear), 가지형(Branched), 단일고리 디엔(Cyclic diene), 이중고리 디엔(Bicyclic diene) 또는 삼중고리 디엔(Tricyclic diene)을 포함하는 군 중에서 선택된다.

그리고, L은 일산화탄소(CO), 황화탄소(CS), 이황화탄소(CS₂), R₃CN, R₃CNC, NR₃, NR₂R', ROR', RSOR', (C₂~C₂₀)폴리에스테르(Polyester), (C₂~C₂₀)폴리아민(Polyamine), 및 이들 물질에 불소와 같은 할로겐(Halogen)족 원소가 첨가된 유도체(Derivatives)들 중에서 선택된다.

이 때, R, R'은 각각 수소(H), (C₁~C₁₀)알킬(Alkyl)이거나 또는 (C₁~C₁₀)알킬에 할로겐족 원소가 첨가된 유도체이다.

그리고, 디엔(D)으로는 C₄H₄, C₅H₆, C₆H₈, C₇H₁₀, C₈H₁₂ 등을 이용하고, 트리엔(T)으로는 C₆H₆, C₇H₈, C₈H₁₀ 등을 이용한다.

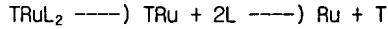
먼저, [화학식1]의 $TRuL_2$ 전구체 화합물을 이용할 경우, 반응기체는 수소(H₂), 암모니아(NH₃), 산소(O₂), 아산화질소(N₂O), 일산화탄소(CO), 히드라진 (Hydrazine), (C₁~C₁₀)알킬히드라진, (C₁~C₁₀)디알킬히드라진 및 이들의 혼합기체 중에서 선택된다.

상술한 전구체 화합물 $TRuL_2$ 과 반응가스를 이용하여 루테늄 박막을 제조하는 방법은, 도 1에 도시된 것처럼, 소정 공정이 완료된 반도체기판(또는 피증착막)(11)상에 상온에서 고체인 $TRuL_2$ 를 50℃~100℃로 가

열시켜 액체로 변화시킨 후, 운반 가스(Carrier gas)로서 아르곤(Ar)을 사용하여 고체 TRuL_2 를 전구체 화합물로 버블링(Bubbling)시키고, 버블링으로 생성되는 TRuL_2 기체를 아르곤과 함께 반응챔버(도시 생략)로 전달시킨다.

이와 같이 반응챔버로 유입된 TRuL_2 기체는 $100^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 로 미리 가열된 반도체기판(11)상에서 열분해되어 반도체 기판(11)상에 루테늄 박막(12)을 증착시킨다. 여기서, TRuL_2 는 반도체 기판(11)상에서 다음과 같은 반응이 순차적으로 이루어진다.

반응식 3



[반응식3]을 살펴보면, 결합력이 약한 L이 먼저 분해되고 그 다음에 트리엔이 분해됨을 알 수 있고, 아울러 DRuL_3 , D_2RuL , RuL_6 의 경우에도 결합력이 약한 L이 먼저 분해된 다음, 디엔(D)이 분해된다. 한편, TRuD 의 경우에는 결합력이 상대적으로 약한 디엔이 먼저 분해된 후 트리엔이 분해된다. 이 때, 열분해생성물인 트리엔과 L은 진공으로 제거된다.

상술한 [화학식1]의 전구체는 물론 [화학식2] 내지 [화학식5]의 전구체를 이용하는 경우에도, 리간드(L), 디엔(D) 및 트리엔(T)은 중성 리간드이므로 열분해 반응에 의해 루테늄(Ru)과 분리된 후 루테늄 박막내에 포함되지 않고 진공 배기로 반응챔버에서 쉽게 제거되므로, 탄소, 수소, 산소 등의 불순물이 거의 잔류하지 않는 고순도의 루테늄 박막을 증착할 수 있다.

그리고, 반응가스를 사용하지 않거나, 또는 사용하는 경우에도 증착 온도 ($100^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$)가 비교적 낮아 기상에서 반응이 일어나지 않게 되므로 파티클 발생을 억제할 수 있다.

또한, 통상 루테늄 전구체 화합물에서는 루테늄과 리간드의 결합이 매우 강한 이온결합이지만, 본 발명의 실시예에서 사용되는 루테늄 전구체 화합물은 루테늄과 리간드의 결합이 약한 배위결합으로 이루어져 있으므로 비교적 낮은 온도에서도 리간드의 분해가 잘 일어나 증착온도를 낮출 수 있다.

일반적으로, 배위결합(Coordinate covalent bond)은 결합에 관여하는 2개의 원자 중 한쪽 원자만을 중심으로 생각할 때, 결합에 관여하는 전자가 형식적으로 한쪽 원자로부터만 제공되어 있는 경우의 결합을 일컫는다. 통상적으로 착염 등 배위화합물의 중심에 있는 중심 금속과 주위에 있는 리간드 사이에는 배위결합에 의하여 결합한다.

본 발명의 다른 실시예로서, [화학식1] 내지 [화학식5]의 루테늄 전구체 화합물을 전달시키는 방법으로, 실시예에서 적용한 버블링으로 반응챔버에 전달하거나, 고체 상태의 전구체 화합물을 가열시켜 기체 상태로 상전이시키고 운반기체를 이용하여 전달시키거나, 액체 상태의 전구체 화합물을 운반기체를 이용하여 전달시키거나, 또는 전구체 화합물을 용매에 녹여서 만든 용액 상태의 전구체 화합물을 운반기체를 이용하여 전달시킬 수 있다.

그리고, 액체 상태의 전구체 화합물을 전달시키는 경우, 적절한 용매에 녹여서 용액을 기화기로 기화시켜 반응챔버에 전달시켜도 본 발명의 실시예와 동일한 효과를 얻을 수 있으리라 기대된다.

본 발명의 기술 사상은 상기 바람직한 실시예에 따라 구체적으로 기술되었으나, 상기한 실시예는 그 설명을 위한 것이며 그 제한을 위한 것이 아님을 주의하여야 한다. 또한, 본 발명의 기술 분야의 통상의 전문가라면 본 발명의 기술 사상의 범위 내에서 다양한 실시예가 가능함을 이해할 수 있을 것이다.

발명의 효과

상술한 바와 같은 본 발명의 루테늄 박막의 제조 방법은 전구체 화합물로서 중성의 리간드를 포함하는 전구체 화합물을 이용함으로써 탄소, 수소, 산소 등의 불순물의 잔류를 방지하여 고순도의 루테늄 박막을 제조할 수 있는 효과가 있다.

그리고, 증착온도가 상대적으로 낮으므로 기상 분해 반응을 억제하여 파티클 발생을 방지할 수 있는 효과가 있다.

또한, 루테늄과 리간드의 결합이 약한 배위결합으로 이루어져 있으므로 비교적 낮은 온도에서도 리간드의 분해가 용이하게 이루어져 증착온도를 낮출 수 있는 효과가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

루테늄 박막을 화학적기상증착하기 위한 전구체 화합물에 있어서,

중성 리간드와 루테늄이 배위결합으로 결합된 전구체화합물을 포함함을 특징으로 하는 루테늄 전구체 화합물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전구체 화합물은 TRuL_2 , RuL_5 , DRuL_3 , TRuD 또는 D_2RuL 중 어느 하나를 포함하되, T, D, L은 상기 중성리간드인 것을 특징으로 하는 루테늄 전구체 화합물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 중성리간드 중 T는 트리엔으로서, 선형, 가지형, 단일고리형, 이중고리형 또는 삼중고리형 트리엔을 포함하는 군 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 루테늄 전구체 화합물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 중성리간드 중 D는 디엔으로서, 선형, 가지형, 단일고리형, 이중고리형 또는 삼중고리형 디엔을 포함하는 군 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 루테늄 전구체 화합물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 중성리간드 중 L은 일산화탄소(CO), 황화탄소(CS), 이황화탄소(CS₂), RCN, RNC, NR₃, NR₂R', ROR', RSR', (C₂~C₂₀)폴리에스테르(Polyester), (C₂~C₂₀)폴리아민(Polyamine) 및 이들 물질에 불소와 같은 할로겐족 원소가 첨가된 유도체들 중에서 선택되되, 상기 R, R'은 각각 수소(H), (C₁~C₁₀)알킬(Alkyl)이거나 또는 (C₁~C₁₀)알킬에 할로겐족 원소가 첨가된 유도체인 것을 특징으로 하는 루테늄 전구체 화합물.

청구항 6

루테늄 박막의 제조 방법에 있어서,

반응챔버내에 피증착막을 로딩시키는 단계;

상기 피증착막을 가열시키는 단계;

상기 반응챔버내에 중성리간드와 루테늄이 결합된 전구체화합물을 전달시키는 단계; 및

상기 피증착막상에서 상기 전달된 전구체화합물을 열분해시켜 상기 피증착막상에 루테늄을 증착하는 단계

를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 루테늄 박막의 화학적기상증착방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 전구체 화합물을 전달시키는 단계는,

고체 상태의 전구체 화합물을 가열시켜 기체 상태로 상전이시키고 운반기체를 이용하여 전달시키거나, 액체 상태의 전구체 화합물을 운반기체를 이용하여 전달시키거나, 또는 전구체 화합물을 용매에 녹여서 만든 용액 상태의 전구체 화합물을 운반기체를 이용하여 전달시키는 것을 특징으로 하는 루테늄박막의 화학적기상증착방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 액체 상태의 전구체 화합물을 운반기체를 이용하여 전달시키는 단계는,

상기 전구체화합물을 버블링이나 또는 기화시켜 이루어지는 것을 특징으로 하는 루테늄 박막의 화학적기상증착방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 고체 상태의 전구체화합물을 가열시키는 단계는 20℃~200℃에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 루테늄 박막의 화학적기상증착방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 피증착막을 가열시키는 단계에서,

상기 피증착막은 100℃ ~ 600℃로 가열되는 것을 특징으로 하는 루테튬 박막의 화학적기상증착방법.

청구항 11

제 6 항에 있어서,

상기 루테튬 박막을 증착하는 단계는,

상기 반응챔버내에 반응기체를 유입시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 루테튬 박막의 화학적기상증착방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 반응기체는 수소(H_2), 암모니아(NH_3), 산소(O_2), 아산화질소(N_2O), 일산화탄소(CO), 히드라진(Hydrazine), $(C_1 \sim C_{10})$ 알킬히드라진, $(C_1 \sim C_{10})$ 디알킬히드라진 및 이들의 혼합기체 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 루테튬 박막의 화학적기상증착방법.

도면

도면1

